

## **EP0968538**

### **Publication Title:**

Polymer semiconductor device comprising at least a rectifying function and method for making same

### **Abstract:**

-----  
Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>H01L 51/30</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 98/35393</b> (43) Date de publication internationale: 13 août 1998 (13.08.98)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00212</p> <p>(22) Date de dépôt international: 5 février 1998 (05.02.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 97/01485 10 février 1997 (10.02.97) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): COMMIS-SARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 31/33, rue de la Fédération, F-75015 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): LORIN, André [FR/FR]; 1, allée du Bois de la Cyprenne, F-91400 Orsay (FR). FIORINI, Céline [FR/FR]; 1 bis, chemin du Bas de la Plante des Roches, F-91140 Villebon-sur-Yvette (FR). NUNZI, Jean-Michel [FR/FR]; 7, rue d'Aquitaine, F-92160 Antony (FR). SENTAIN, Carole [FR/FR]; 37, avenue Paul Langevin, F-92260 Fontenay-aux-Roses (FR).</p> <p>(74) Mandataire: BREVATOME; 25, rue de Ponthieu, F-75008 Paris (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>	

(54) Title: POLYMER SEMICONDUCTOR DEVICE COMPRISING AT LEAST A RECTIFYING FUNCTION AND METHOD FOR MAKING SAME

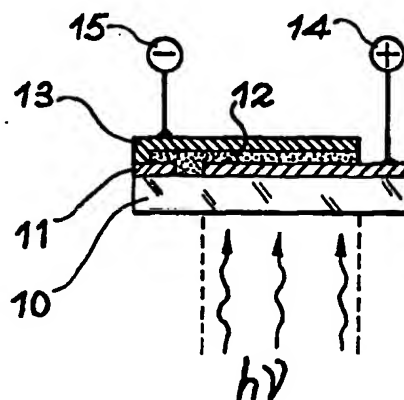
(54) Titre: DISPOSITIF SEMICONDUCTEUR EN POLYMERE COMPORTANT AU MOINS UNE FONCTION REDRESSEUSE ET PROCEDE DE FABRICATION D'UN TEL DISPOSITIF

## (57) Abstract

The invention concerns a polymer semiconductor device comprising a rectifying function formed by a polymer film (12) between a first (11) and a second (13) electrode, the polymer film constituting a host matrix for polar molecules, the polar molecules being electrically oriented in a direction perpendicular to the electrodes, the electric charges of the polar molecules having the same sign being directed towards the same electrode. The invention also concerns a method for making such a device.

## (57) Abrégé

L'invention concerne un dispositif semiconducteur en polymère comportant une fonction redresseuse formée par une couche de polymère (12) comprise entre une première (11) et une seconde (13) électrode, la couche de polymère constituant une matrice hôte pour des molécules polaires, les molécules polaires étant orientées électriquement dans une direction perpendiculaire aux électrodes, les charges électriques de même signe des molécules polaires étant dirigées vers la même électrode. L'invention concerne également un procédé de réalisation d'un tel dispositif.



### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

DISPOSITIF SEMICONDUCTEUR EN POLYMERE COMPORTANT AU  
MOINS UNE FONCTION REDRESSEUSE ET PROCEDE DE  
FABRICATION D'UN TEL DISPOSITIF

5           La présente invention concerne un dispositif  
semiconducteur en polymère comportant au moins une  
fonction redresseuse. Elle concerne en particulier les  
diodes et notamment les diodes photovoltaïques et  
électroluminescentes. Elle concerne également des  
10 dispositifs tels que les transistors.

L'utilisation de polymère pour réaliser des  
dispositifs semiconducteurs est techniquement assez  
intéressante. En effet, les polymères peuvent être mis  
en forme par voie humide à partir d'une solution, ce  
15 qui conduit à des techniques faciles à mettre en  
oeuvre, peu onéreuses et compatibles avec d'autres  
techniques.

Afin de réaliser des dispositifs semiconducteurs  
tels que des diodes électroluminescentes et des  
20 cellules photovoltaïques, il convient habituellement de  
réaliser une jonction. Il peut s'agir d'une jonction  
Schottky obtenue par mise en contact d'un  
semiconducteur dopé et d'un métal présentant un contact  
redresseur avec le semiconducteur utilisé. Il peut  
25 également s'agir d'une jonction pn obtenue par la  
juxtaposition d'un semiconducteur de type p et d'un  
semiconducteur de type n. La jonction est dite  
homojonction si le matériau semiconducteur est le même  
pour l'ensemble de la jonction. Dans le cas contraire,  
30 on parle d'hétérojonction.

Il est connu d'utiliser des polymères pour  
réaliser ces deux types de diode (Schottky et jonction  
pn). En fonction du type de conductivité requis p ou n,  
il est préférable de doper chimiquement le polymère

avec des atomes (ou des molécules) accepteurs ou donneurs d'électrons, respectivement.

Un inconvénient des diodes Schottky réalisées par la juxtaposition d'un métal et d'un polymère semiconducteur est leur faible durée de vie. Ceci est dû à la diffusion du métal dans le polymère, au niveau du contact entre les deux matériaux, à cause de la différence de potentiel électrochimique existant entre ces deux matériaux.

Une jonction pn devrait permettre a priori de corriger cet inconvénient. On la réalise par juxtaposition d'un polymère de type p et d'un polymère de type n. Toutefois, il est extrêmement difficile de réaliser de telles jonctions pn car le choix des différents polymères n'est pas toujours compatible avec les impératifs de mise en oeuvre. De plus, les polymères de type n sont peu courants et souvent instables à l'oxygène.

Un autre problème inhérent aux diodes en polymère de ces deux types (Schottky et pn) est lié à la faible extension de la zone de déplétion à la jonction et qui est inférieure à 20 nm. Afin d'éviter des courts-circuits entre les électrodes, les dispositifs constitués de couches minces de polymère sont réalisés avec une épaisseur supérieure ou égale à 100 nm. Comme la mobilité  $\mu$  des charges dans les composants organiques est une fonction croissant rapidement avec le champ électrique E interne au semiconducteur selon la loi empirique

30

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp[(E/E_0)^p]$$

où l'exposant p est voisin de 0,5 et comme le champ interne E n'est important que dans la zone de déplétion, les charges électriques circulent mal dans

35

les dispositifs semiconducteurs en polymère selon l'art connu. Ceci entraîne un faible rendement de ces dispositifs.

La présente invention permet de remédier à ces  
5 inconvénients. Elle consiste à réaliser un gradient d'homojonction redresseuse équivalent à une jonction pn dans une couche mince unique de polymère qui sert de matrice hôte à des molécules polaires orientées de manière appropriée. Il en résulte une augmentation  
10 significative de la mobilité des porteurs dans toute l'épaisseur de la couche, ce qui entraîne une zone de déplétion distribuée uniformément. Ce principe améliore de façon significative les performances des dispositifs à jonction tels que les diodes électroluminescentes,  
15 les photopiles et les transistors réalisés à partir de polymères.

Un premier objet de la présente invention consiste donc en un dispositif semiconducteur en polymère comportant au moins une fonction redresseuse,  
20 caractérisé en ce que la fonction est réalisée par une couche de polymère comprise entre des premiers et des seconds moyens formant électrodes, la couche de polymère constituant une matrice hôte pour des molécules polaires, les molécules polaires étant  
25 orientées électriquement dans une direction perpendiculaire aux premiers et seconds moyens formant électrodes, les charges électriques de même signe des molécules polaires étant dirigées vers les mêmes moyens formant électrode.

30 Un second objet de la présente invention consiste en un procédé de réalisation d'un dispositif semiconducteur en polymère comportant au moins une fonction redresseuse, caractérisé en ce qu'il inclut les étapes suivantes :

- formation d'une couche à base de polymère et comprenant des molécules polaires, le polymère constituant une matrice hôte pour les molécules polaires,

- 5       - orientation des molécules polaires dans la matrice hôte pour que les charges électriques de même signe des molécules polaires soient dirigées d'un même côté.

L'invention sera mieux comprise et d'autres avantages et particularités apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre, donnée à titre d'exemple non limitatif, accompagnée des figures annexées parmi lesquelles :

- 10       - la figure 1 est un diagramme courant-tension d'une structure comprenant une couche de polymère placée entre deux électrodes,

- 15       - la figure 2 est un diagramme représentant la variation de la hauteur de la barrière de potentiel entre une électrode et la couche de polymère d'une structure selon l'invention en fonction du taux d'orientation des molécules polaires,

- 20       - la figure 3 est un diagramme représentant la mobilité des électrons dans une structure selon l'invention avant polarisation et pour deux valeurs opposées du champ de polarisation,

- 25       - la figure 4 représente, vue de côté, une photopile selon la présente invention,

- la figure 5 est une vue en perspective d'un dispositif à photopiles selon la présente invention,

- 30       - la figure 6 représente, vue de côté, une diode électroluminescente selon la présente invention.

Les diagrammes des figures 1, 2 et 3 permettent d'illustrer le principe qui est à la base de la présente invention. Ils concernent une diode symétrique constituée d'un film mince de polymère semiconducteur

35

situé entre deux électrodes de même nature et comportant des molécules organiques polaires. Le film mince est un copolymère (MMA-DR1) 50/50 qui sera défini plus loin, le MMA jouant le rôle de matrice hôte et le  
5 DR1 constituant les molécules polaires. Les électrodes sont en aluminium.

Initialement, la structure ainsi constituée est parfaitement symétrique comme le montre sa caractéristique courant-tension représentée par la  
10 courbe 1 sur le diagramme de la figure 1 et relevée à température ambiante. Le principe qui est à la base de la présente invention consiste à induire une fonction de diode redresseuse de type pn par modification de la nature même de la couche de polymère située entre les  
15 électrodes. La modification est réalisée par orientation des molécules polaires dans la matrice hôte. En appliquant un champ électrique statique sur le film mince et en portant simultanément ce film mince à une température proche de sa température de transition  
20 vitreuse  $T_g$ , les molécules polaires s'orientent quantitativement selon le champ électrique. Cette orientation est figée en maintenant le champ électrique statique pendant la phase de refroidissement de la structure. Il est possible de relier directement le  
25 champ interne induit dans une structure polarisée au taux d'orientation des molécules polaires.

L'effet de l'orientation des molécules polaires apparaît sur les courbes du diagramme  $I = f(V)$  de la figure 1. La courbe 1 montrant la caractéristique  
30 courant-tension avant polarisation de la structure, la courbe 2 montre la caractéristique courant-tension d'une structure similaire obtenue après polarisation sous 5 V, à une température de 130°C pendant 10 min, la courbe 3 montre la caractéristique courant-tension  
35 d'une structure similaire obtenue après polarisation



sous 10 V, à une température de 130°C pendant 10 min, la courbe 4 montre la caractéristique courant-tension d'une structure similaire obtenue après polarisation sous 15 V, à une température de 130°C pendant 10 min.

5 L'effet redresseur, après polarisation à une température proche de la température de transition vitreuse apparaît nettement sur le diagramme de la figure 1.

10 En prenant le modèle classique de la diode Schottky pour les semiconducteurs, on peut faire un ajustement théorique des courbes courant-tension en utilisant des paramètres usuels :

$$I = I_S [\exp(qV/nkT) - 1]$$

15

avec  $I_S$  : courant de saturation  
 $V$  : tension appliquée  
 $n$  : facteur d'idéalité  
 $q$  : charge de l'électron  
 20  $k$  : constante de Boltzmann  
 $T$  : température absolue.

On peut ainsi estimer pour chacune des valeurs de polarisation de la structure le courant de saturation. Par analogie avec les semiconducteurs minéraux, on peut  
 25 alors calculer  $\Phi_b$ , barrière de potentiel métal-semiconducteur par l'expression suivante :

$$I_S = AR^*T^2 \exp(-q\Phi_b/kT)$$

30 avec  $A$  : aire de la diode  
 $R^*$  : constante de Richardson,

$$R^* = 4\pi m_e q k^2 / h^3$$

La valeur  $\Phi_b$  est comparée avec des mesures de taux d'orientation réalisées par génération de second harmonique. Ces mesures de taux d'orientation peuvent être effectuées comme indiqué dans la thèse de  
5 G. GADRET, intitulée "Propriétés optiques non linéaires de polymères polarisés : étude de la dispersion chromatique de leur coefficient électro-optique par modulation de la réflectivité" et soutenue à l'Université de Paris XI en 1993. La variation de la  
10 hauteur de la barrière de potentiel métal/semiconducteur organique est ainsi reliée au taux d'orientation des molécules dans la matrice de polymère.

La figure 2 montre que, par orientation des  
15 molécules, on a réalisé une fonction équivalente à une jonction pn avec une différence de potentiel interne voisine de 0,2 eV. Il s'agit d'un gradient d'homojonction distribué sur toute l'épaisseur du film de polymère.

On constate aussi sur la figure 1 qu'en plus de  
20 l'effet redresseur (asymétrie de la caractéristique), la conductivité de la diode à l'état passant (diode polarisée positivement) est significativement accrue après orientation des molécules. Cet effet est confirmé  
25 par mesure de temps de vol. Cette mesure permet de déterminer le type de conduction d'un matériau (conduction n si les électrons sont les porteurs majoritaires, ou p si ce sont les trous) et la mobilité des charges.

30 Le diagramme de la figure 3 montre les résultats obtenus pour la mobilité des électrons avant et après orientation des molécules pour deux valeurs opposées de champ de polarisation appliqué à 130°C. La mobilité sur le diagramme de la figure 3 est tracée en fonction du

champ électrique E appliqué pendant la mesure. La loi de mobilité

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp[(E/E_0)^{1/2}]$$

5 est vérifiée. L'augmentation de la mobilité des électrons est asymétrique. Elle va dans le sens de l'effet redresseur induit.

Dans le diagramme de la figure 3, la mobilité  $\mu$  des électrons est portée sur l'axe des ordonnées et le  
10 champ électrique E sur l'axe des abscisses. Sur le diagramme de la figure 3, le signe en forme de triangle représente la mobilité des électrons avant polarisation. sous champ électrique, le signe en forme de carré représente la mobilité des électrons après polarisation  
15 résultant de l'application d'une tension négative de 100 V, pendant 5 min et à 130°C, le signe en forme de rond représente la mobilité des électrons après polarisation résultant de l'application d'une tension positive de 100 V, pendant 5 min et à 130°C.

20 Le diagramme de la figure 3 montre que, par orientation des molécules, la mobilité électronique  $\mu_0$  dans le sens passant sans champ externe appliqué est accrue d'un facteur 4. Cet effet est fondamental pour le rendement de dispositifs semiconducteurs du type  
25 photopile et diode électroluminescente.

Il est avantageux d'utiliser, comme molécules polaires, des molécules organiques actives dérivées du domaine de l'optique non linéaire quadratique. Elles sont de type "push-pull", c'est-à-dire qu'elles  
30 possèdent à la fois un groupe donneur d'électrons (du type amino) et un groupe accepteur d'électrons (du type nitro), séparés l'un de l'autre par un ou plusieurs groupements comportant des systèmes d'électrons  $\pi$  conjugués, donc susceptibles de se déplacer sur  
35 plusieurs atomes (diazobenzène dans le cas de la

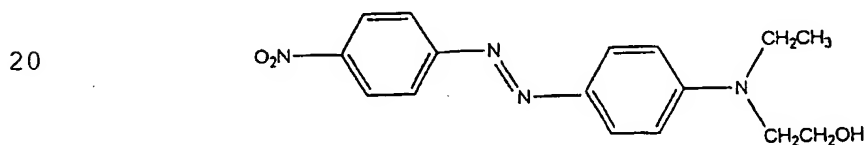
molécule de DR1, par exemple). Ce type de molécules est largement décrit dans "Molecular Nonlinear Optics : materials, physics and devices", édité par J. ZYSS chez Academic Press, Inc. (1994), "Organic Nonlinear Optical Materials", Vol. 1, par Ch. BOSSHARD, K. SUTTER, Ph. PRETRE, J. HULLIGER, M. FLORSHEIMER, P. KAATZ, P. GUNTER, édité par Gordon and Breach Publishers, (1995) et dans le document FR-A-2 732 482 divulguant un

5 Procédé de fabrication de structures en polymères organiques, transparentes, auto organisées pour la conversion de fréquence optique", par F. CHARRA, C. FIORINI, A. LORIN, J-M. NUNZI, P. RAIMOND.

10

Un exemple de molécule polaire est le Disperse Red 1 (DR1) :

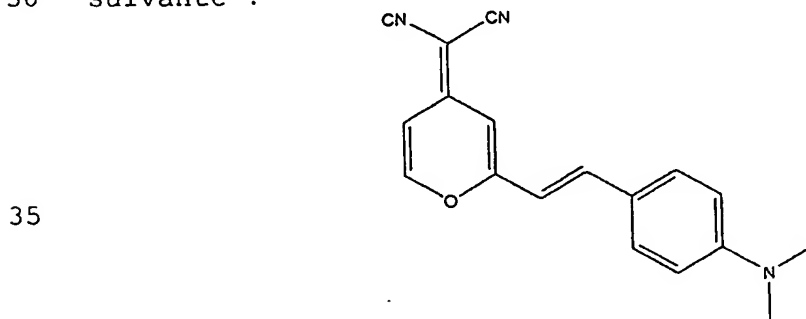
15 4-[N-(2-hydroxyéthyl)-N-éthyl]-amino-4'-nitroazobenzène (Aldrich, recristallisé) qui possède la structure chimique suivante :



25 Cette molécule peut être utilisée dans une photopile comme photo-générateur de charges.

Un autre exemple de molécule polaire est la DCM : 4-(dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(p-diméthylaminostyryl)-4H-pyrane (Exciton) qui possède la structure chimique

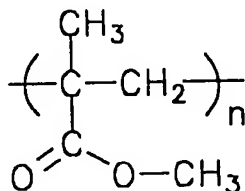
30 suivante :



Cette molécule peut être utilisée dans une diode électroluminescente comme émetteur de lumière rouge à 5 620 nm.

Le polymère qu'il convient d'utiliser est avantagement soluble. Il doit avoir une mobilité de porteurs significative après inclusion des molécules actives par dopage ou par greffage à la chaîne principale. Il peut s'agir de polymères semiconducteurs 10 comme ceux qui sont décrits dans "Handbook of conducting polymers", édité en deux volumes par SKOTHEIM en 1986 chez Marcel Dekker. Les dérivés solubles du polythiophène (PT), du polyparaphénylène (PPP), et du polyparaphénylènevinylène (PPV) en sont 15 quelques exemples. Il peut aussi s'agir de polymères qui deviennent semiconducteurs par dopage, par exemple le polyméthylméthacrylate (PMMA), le polyvinylcarbazole (PVK), le polycarbonate (PC), le polystyrène (PS), et 20 le polyvinylchlorure (PVC).

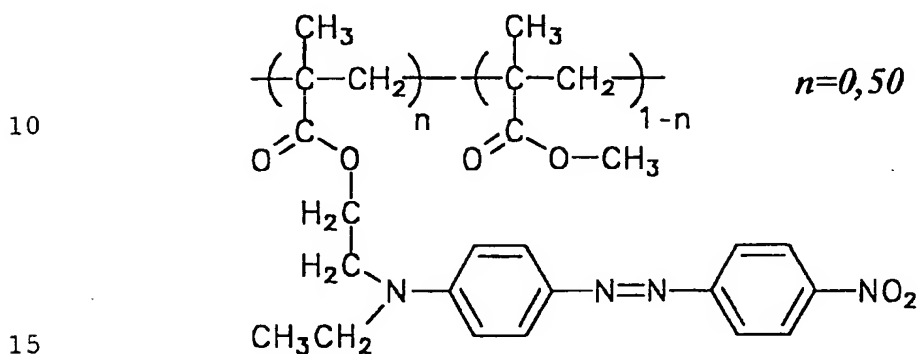
Par exemple, le polyméthylméthacrylate (PMMA) est utilisé en tant que matrice polymère isotrope, optiquement inactive et transparente dans le visible et l'infrarouge proche. Sa formule chimique est la 25 suivante :



30

La molécule active peut être attachée chimiquement (greffée) au polymère. Ainsi, le copolymère DR1-MMA 35 greffé à 50% en moles de chromophores (DR1-MMA 50/50)

est obtenu par polymérisation radicalaire à partir d'une solution de méthylméthacrylate (MMA) et de N-éthyl-N-(méthacryloxyéthyl)-4'-amino-4-nitroazobenzène (dérivé de DR1). Ce matériau possède une température de transition vitreuse proche de 132°C. Sa formule est la suivante :



Le dispositif semiconducteur selon la présente invention permet notamment la réalisation d'une photopile (cellule photovoltaïque). Une réalisation classique de photopile est décrite dans l'article "Organic Solar Cells" de D. WOHRLE et D. MEISSNER, publié dans Advanced Materials, Vol. 3 (1991), n°3, pages 129-138.

La photopile selon l'invention est représentée schématiquement à la figure 4. Elle comprend un substrat transparent 10, par exemple en verre, supportant une électrode transparente 11, par exemple en oxyde mixte d'étain et d'indium (électrode ITO). Une couche de semiconducteur organique 12 constituée par un polymère incluant des molécules polaires est comprise entre l'électrode transparente 11 et une électrode métallique 13, par exemple en aluminium. Les électrodes 11 et 13 sont respectivement reliées à des bornes de sortie 14 et 15. En fonctionnement, la lumière,

indiquée par des flèches sur la figure 4, est absorbée par la face transparente de la photodiode. Des charges électriques sont alors photo-générées près de l'interface électrode transparente 11 - couche de polymère 12. Le champ électrique interne à la structure, qui est induit par l'orientation des molécules polaires contenues dans la matrice hôte polymère, favorise la séparation des charges et le déplacement de l'un des porteurs vers l'électrode d'aluminium. Un courant est alors généré.

Pour une réalisation plus industrialisable de la photopile, on peut utiliser un substrat constitué par une lame de verre standard, recouverte d'ITO (traitement Conductin 013 A de chez Balzers) de résistance égale à  $13 \Omega/\square$ , et d'épaisseur égale à 1 mm. Le revêtement conducteur est alors gravé par attaque laser selon la configuration illustrée par la figure 5 où la référence 20 désigne la lame de verre. L'ablation laser divise le revêtement conducteur et transparent en trois parties 21, 22 et 23. Après nettoyage avec un détergent classique (TDF4), les parties 21, 22 et 23 sont rincées à l'eau distillée puis subissent plusieurs cycles de traitement aux ultrasons. Le substrat constitué par la lame de verre et son revêtement conducteur est ensuite chauffé dans un four à 400°C de façon à éliminer par pyrolyse d'éventuelles impuretés organiques résiduelles.

Le film organique est obtenu par centrifugation de la solution de polymère sur le substrat (dépôt à la tournette). L'épaisseur de la couche et son homogénéité dépendent des paramètres de rotation de la tournette et de la viscosité de la solution. L'appareil est réglé en double régime.

Des films d'épaisseur 0,13  $\mu\text{m}$  sont obtenus à partir d'une solution de copolymère (MMA-DR1) 50/50 à

30 g/l dans le trichloro-1,1,2-éthane. La solution est filtrée au moment du dépôt à travers un filtre de 0,5  $\mu\text{m}$ . Les paramètres de centrifugation sont les suivants :

- 5 Phase de dépôt : première accélération :  
200 tours/min/s,  
premier cycle : 110 tours/min,  
pendant 10 s,

- 10 Phase de séchage : deuxième accélération :  
300 tours/min/s,  
deuxième cycle :  
5000 tours/min pendant 50 s.

- 15 Après dépôt, le substrat recouvert du film mince est recuit pendant 15 minutes à 80°C, ce qui permet d'éliminer le solvant résiduel. La mesure de l'épaisseur est réalisée à l'aide d'un profilomètre Veeco modèle Dektak 3ST.

- 20 La partie gauche du film mince correspondant aux parties 22 et 23 est alors grattée partiellement pour mettre à nu ces parties 22 et 23 qui serviront de plots de contact électrique. De même, la partie droite extrême du film mince est également grattée pour faciliter la prise de contact.

- 25 Ensuite, comme cela est visible sur la figure 5, des électrodes 24 et 25 en aluminium sont déposées sur le film mince organique 29 par évaporation à travers un masque. L'évaporation est réalisée sous vide à  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Pa ( $10^{-6}$  Torr). Elle permet simultanément le dépôt des bandes conductrices 26 et 27 assurant la liaison électrique entre les électrodes 24 et 25 et les plots 22 et 23 respectivement. On obtient deux photopiles dont la surface unitaire est de 38 mm<sup>2</sup> et possédant une électrode commune formée par la partie conductrice 21.



Le dispositif obtenu est ensuite porté à une température de 130°C et une tension de 15 volts est appliquée à chaque diode pendant 10 minutes. Puis la régulation en température du dispositif est arrêtée en gardant la même tension de polarisation appliquée. On laisse la température du dispositif redescendre à 25°C en 30 minutes. Le champ électrique statique appliqué est alors coupé.

L'effet du colorant DR1 est que les porteurs de charges majoritaires dans le copolymère (MMA-DR1) 50/50 sont les électrons (matériau de type n). Leur mobilité est donc augmentée en orientant les chromophores de DR1 avec leur groupement donneur d'électrons (amino) du côté du revêtement d'ITO et leur groupement accepteur d'électrons (nitro) du côté de l'électrode d'aluminium. On réalise cela en appliquant la valeur positive de la tension V au revêtement d'ITO pendant la phase de polarisation. Plus généralement, pour un film de polymère de même composition et d'épaisseur différente, le dispositif sera polarisé avec une tension V voisine de 100 V/μm.

La photopile ainsi décrite génère un courant d'électrons à l'électrode d'aluminium lorsqu'elle est éclairée en lumière blanche sur la face transparente.

Le dispositif semiconducteur selon la présente invention permet également la réalisation d'une diode électroluminescente. Une réalisation classique de diode électroluminescente est décrite dans l'article "Blue light-emitting diodes with doped polymers" de E. GAUTIER, J.-M. NUNZI, C. SENTIN, A. LORIN et P. RAIMOND publié dans Synthetic Metals, Vol. 81, 1996, p. 197-200.

Une diode électroluminescente selon la présente invention est représentée schématiquement à la figure 6. Sa structure est identique à celle de la figure 4.

Elle comporte un substrat transparent 30, par exemple en verre, supportant une électrode transparente 31, par exemple une électrode ITO. Une couche de semiconducteur organique 32 constituée par un polymère incluant des  
5 molécules polaires est comprise entre l'électrode transparente 31 et une électrode métallique 33, par exemple en aluminium. Les électrodes 31 et 33 sont respectivement reliées à des bornes d'entrée 34 et 35. En fonctionnement, de la lumière, indiquée par des  
10 flèches sur la figure 6, est émise au travers de la face transparente de la diode électroluminescente.

Lorsque la diode est soumise à une tension positive sur l'électrode transparente 31, des charges sont injectées par les deux électrodes 31 et 33 dans le  
15 polymère 32. En se recombinant, ces charges émettent de la lumière par la face transparente du dispositif. Le champ électrique interne à la structure, qui est induit par l'orientation des molécules polaires contenues dans la matrice hôte polymère, favorise l'injection des  
20 charges et leur recombinaison par paires +/- dans le polymère. En effet, ce champ interne limite le transit direct, sans recombinaison, de charges d'une électrode à l'autre.

On peut aussi réaliser des structures de diodes  
25 électroluminescentes suivant la disposition montrée à la figure 5. Le film mince organique peut être obtenu à partir d'un mélange du polymère PMMA à 30 g/l dans le trichloro-1,1,2-éthane avec la molécule de DCM à 5% en masse de PMMA (1,5 g/l de solution). En suivant la  
30 procédure décrite précédemment pour la photopile de la figure 5, on peut obtenir des films organiques de 0,1  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Les électrodes d'aluminium sont aussi déposées comme décrit précédemment. La polarisation du dispositif se fait aussi de la manière  
35 indiquée précédemment.

La diode électroluminescente ainsi décrite émet de la lumière rouge à 620 nm par l'électrode transparente lorsqu'elle est soumise à une tension supérieure à 20 V (positive sur l'électrode transparente).

5        Différentes variantes de réalisation peuvent être envisagées dans le cadre de la présente invention. Ainsi, la couche organique active peut être réalisée par mélange de différents polymères et de différentes molécules. De même, ces différentes espèces peuvent  
10 être liées chimiquement (copolymère).

Le substrat transparent peut être du verre ordinaire mais tout autre matériau diélectrique transparent convient, par exemple les plastiques transparents comme le polycarbonate, le PMMA. Ces  
15 matériaux plastiques permettent la réalisation de dispositifs souples (en feuille, en rouleau, etc.).

Afin de laisser passer la lumière utile, au moins l'une des électrodes doit être transparente. Si, comme c'est le cas décrit jusqu'à présent, c'est le substrat  
20 qui est transparent, l'électrode adjacente à ce substrat peut être en oxyde d'indium, en oxyde mixte d'étain et d'indium ou peut être constituée d'un film mince de polymère conducteur transparent dans le domaine de la lumière utile, par exemple du type  
25 polyaniline (Pani, distribué par Monsanto) ou PEDT (distribué par Bayer), ou encore être constituée d'un film mince métallique (aluminium, or, argent,...) déposé par évaporation et d'une épaisseur voisine de 10 à 50 nm.

30        L'électrode supérieure est avantageusement un film mince métallique déposé par évaporation (aluminium, or, argent, magnésium,...). Suivant le type de dispositif à réaliser, cette électrode peut être opaque ou semi-transparente.

Il existe différentes techniques permettant d'appliquer un champ électrique statique sur un film mince. On peut polariser grâce à des électrodes évaporées sur le substrat puis sur le film. C'est la méthode utilisée plus haut. Ce champ peut aussi être appliqué en déposant sur le film, qui est en général fortement résistif, des ions créés par effet Corona près d'une pointe ou d'un fil métallique. C'est la méthode qui permet de polariser les cylindres des imprimantes laser. La polarisation peut également être réalisée à froid, lorsqu'elle est assistée optiquement.

La technique de polarisation par électrodes consiste à appliquer un champ électrique par l'intermédiaire d'électrodes placées de part et d'autre du film. L'électrode inférieure peut être simplement un substrat conducteur (silicium dopé par exemple), une électrode métallique évaporée sur le substrat avant le dépôt du film organique, ou une électrode transparente (ITO) suivant le type du dispositif à réaliser. L'électrode supérieure est un film mince métallique déposé par évaporation.

L'accès direct et précis à la valeur du champ électrique appliqué au film constitue l'avantage essentiel de cette méthode. De plus, il s'agit d'une méthode applicable au dispositif tel qu'il est réalisé. En portant le matériau au moment de la polarisation à une température proche de sa température de transition vitreuse, les contraintes mécaniques imposées par les chaînes polymériques constituant la matrice diminuent et cela conduit à l'orientation des molécules dopantes. Il est alors nécessaire de maintenir le champ statique pendant la phase de refroidissement de l'échantillon, avant de le couper à température ambiante pour figer l'orientation des molécules.

Pour certains couples molécule/polymère, il n'est pas nécessaire de chauffer la couche organique pour orienter les molécules. C'est le cas du DR1 dans le PVK. Pour d'autres couples molécule/polymère, 5 l'orientation peut être réalisée sans chauffage, par application d'un faisceau lumineux absorbé par les molécules, lequel faisceau produit un effet équivalent au chauffage.

Comme il a été dit plus haut, on peut également 10 effectuer la polarisation par effet Corona. L'application d'un potentiel électrique sur une surface métallique à faible rayon de courbure (pointe) se traduit par la création d'une forte densité surfacique de charges à l'interface convexe. Le flux électrique 15 est donc concentré près de cette pointe, conduisant à l'ionisation d'un gaz présent près de l'interface. L'apparition des ions dans le gaz augmente sa conductibilité, et une décharge électrique apparaît quand la tension appliquée sur le gaz dépasse la valeur 20 de la tension de claquage diélectrique. La polarisation par effet Corona consiste à déposer ces ions sur le film mince pour le polariser. Les substrats à utiliser sont les mêmes que pour la méthode précédente. L'électrode supérieure métallique sera alors déposée, 25 une fois la polarisation réalisée.

Il est également possible de réaliser les dispositifs décrits ci-dessus avec une structure inversée. Dans ce cas, le substrat et/ou l'électrode inférieure peuvent être opaques. L'électrode supérieure 30 est alors nécessairement transparente ou semi-transparente. Elle peut être réalisée par dépôt cathodique d'ITO ou dépôt d'un film mince métallique d'épaisseur voisine de 10 à 50 nm (aluminium, or, argent, etc.). L'avantage d'un tel type de dispositif 35 est qu'il peut être réalisé par dépôt sur un film

souple d'aluminium type substrat Mylar® (distribué par Dupont de Nemours). On gagne alors une étape de réalisation, celle relative au dépôt de l'électrode inférieure.

- 5 Il entre également dans le cadre de la présente invention de réaliser des dispositifs semiconducteurs autres que des diodes électroluminescentes ou photovoltaïques, par exemple des transistors de type à effet de champ dont la couche semiconductrice active
- 10 est constituée et/ou réalisée selon les caractéristiques de l'invention. Dans ce cas, l'augmentation de la mobilité des porteurs de charges induite selon le principe proposé est d'un grand intérêt car les caractéristiques des transistors
- 15 (contraste entre l'état passant et l'état bloquant) dépendent fortement de celle-ci. L'intérêt des transistors organiques est qu'ils permettent de réaliser des capteurs (détecteurs et dosimètres).

## REVENDICATIONS

1. Dispositif semiconducteur en polymère comportant au moins une fonction redresseuse, caractérisé en ce que la fonction est réalisée par une  
5 couche de polymère (12,29,32) comprise entre des premiers (11,21,31) et des seconds (13,24,25,32) moyens formant électrodes, la couche de polymère constituant une matrice hôte pour des molécules polaires, les  
10 molécules polaires étant orientées électriquement dans une direction perpendiculaire aux premiers et seconds moyens formant électrodes, les charges électriques de même signe des molécules polaires étant dirigées vers les mêmes moyens formant électrode.

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdites molécules polaires sont  
15 des molécules dopant la matrice hôte.

3. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdites molécules polaires sont des molécules greffées dans la matrice hôte.

20 4. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que lesdites molécules polaires possèdent un groupe accepteur d'électrons et un groupe donneur d'électrons séparées par un ou plusieurs groupements comportant des systèmes  
25 d'électrons  $\pi$  conjugués.

5. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la matrice hôte est à base d'un polymère choisi parmi le  
30 polythiophène, le polyparaphénylène, le polyparaphénylènevinylène, le polyméthylméthacrylate, le polyvinylcarbazole, le polycarbonate, le polystyrène et le poly (chlorure de vinyle).

6. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comporte  
35 un substrat (10,20,30) servant de support aux premiers

moyens formant électrode (11,21,31), au moins l'un des éléments constitués par, soit le substrat et les premiers moyens formant électrode, soit les deuxièmes moyens (13,24,25,33) formant électrode étant transparent.

7. Dispositif selon la revendication 6, caractérisé en ce que le substrat (10,20,30) servant de support aux premiers moyens formant électrode est en verre ou en plastique.

8. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comporte un substrat conducteur servant à la fois de support et de premiers moyens formant électrode.

9. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que, le dispositif étant une photopile, lesdites molécules polaires sont des molécules de 4[N-(2-hydroxyéthyl)-N-éthyl]-amino-4'-nitrobenzène.

10. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 6 à 8, caractérisé en ce que, le dispositif étant une diode électroluminescente, lesdites molécules polaires sont des molécules de 4-(diciyanométhylène)-2-méthyl-6-(p-diméthylaminostyryl)-4H-pyrane.

11. Procédé de réalisation d'un dispositif semiconducteur en polymère comportant au moins une fonction redresseuse, caractérisé en ce qu'il inclut les étapes suivantes :

- formation d'une couche (12,29,32) à base de polymère et comprenant des molécules polaires, le polymère constituant une matrice hôte pour les molécules polaires,

- orientation des molécules polaires dans la matrice hôte pour que les charges électriques de même



signe des molécules polaires soient dirigées d'un même côté.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les molécules polaires sont introduites en tant que dopants dans la matrice hôte.

13. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que les molécules polaires sont introduites par greffage dans la matrice hôte.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que l'orientation des molécules polaires dans la matrice hôte est effectuée :

- en appliquant, pendant une durée déterminée, un champ électrique statique sur ladite couche (12,29,32), cette couche étant portée à une température proche de sa température de transition vitreuse,

- puis, en maintenant le champ électrique statique pendant le refroidissement de ladite couche.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que l'orientation des molécules polaires dans la matrice hôte est effectuée en appliquant, pendant une durée déterminée, un champ électrique statique sur ladite couche, cette couche étant soumise à l'impact d'un faisceau lumineux.

16. Procédé selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que le champ électrique d'orientation est appliqué à ladite couche (12,29,32) par l'intermédiaire de moyens formant électrodes (11,13,21,24,25,31,33) et destinées à constituer des électrodes pour le dispositif.

17. Procédé selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que le champ électrique d'orientation est appliqué à ladite couche par effet Corona.

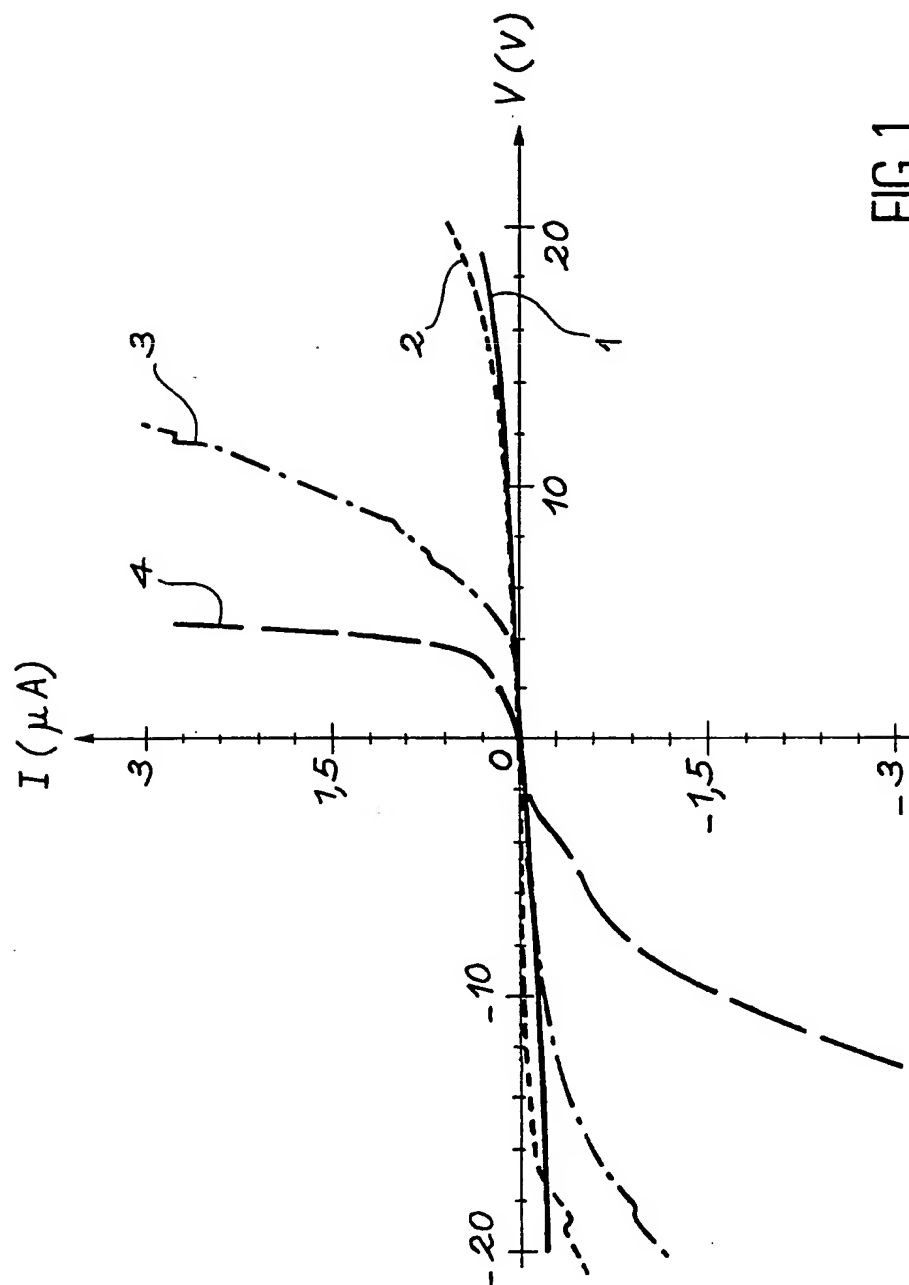
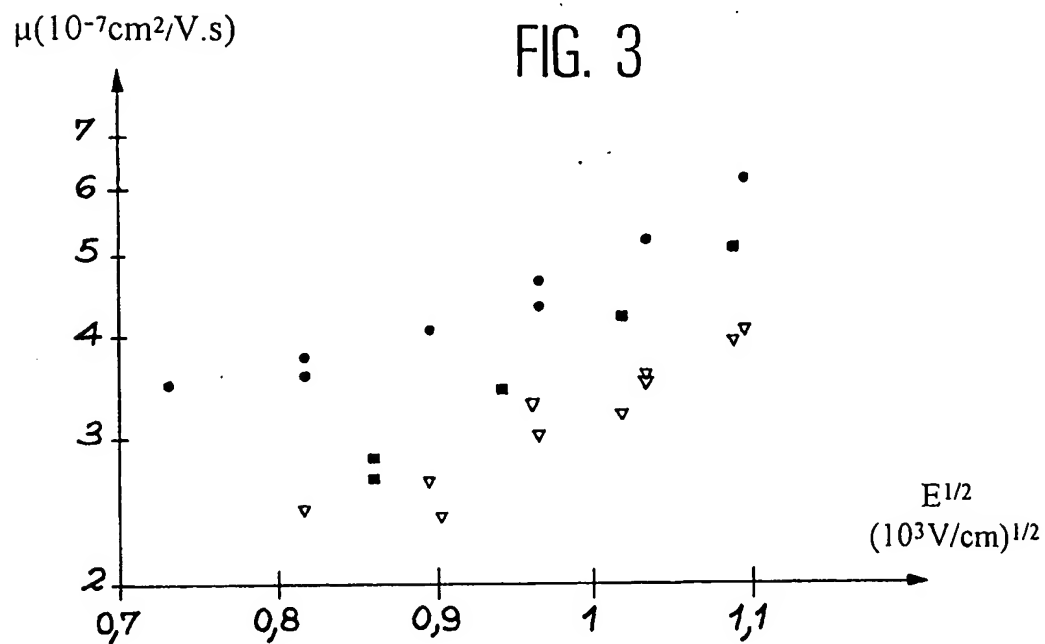
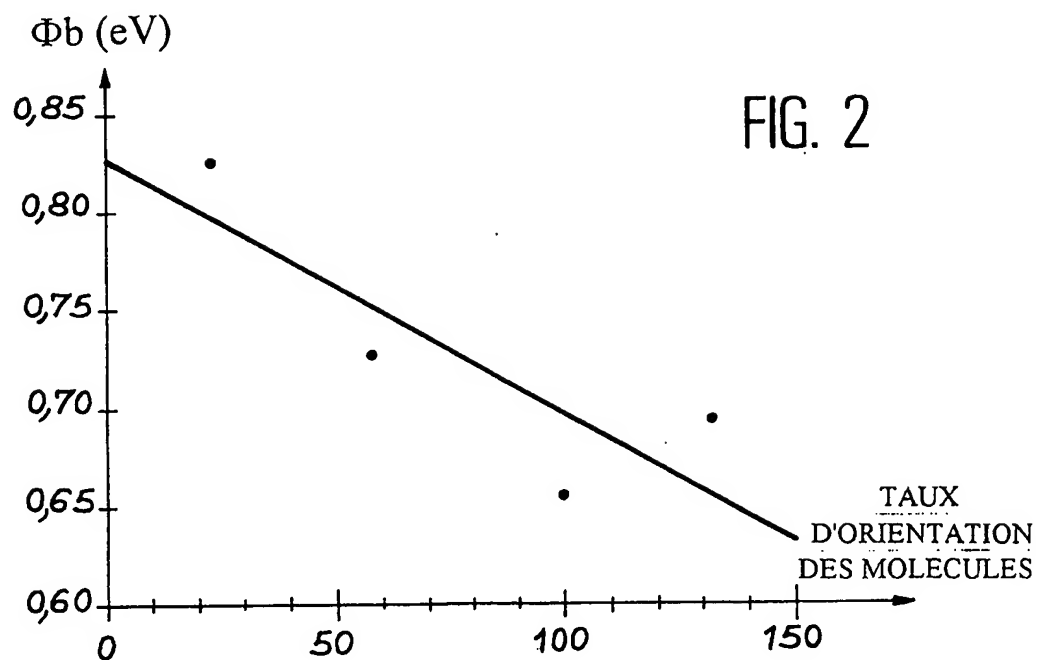
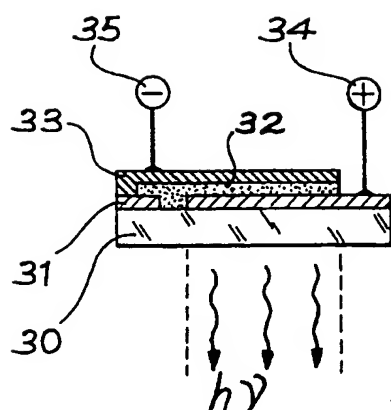
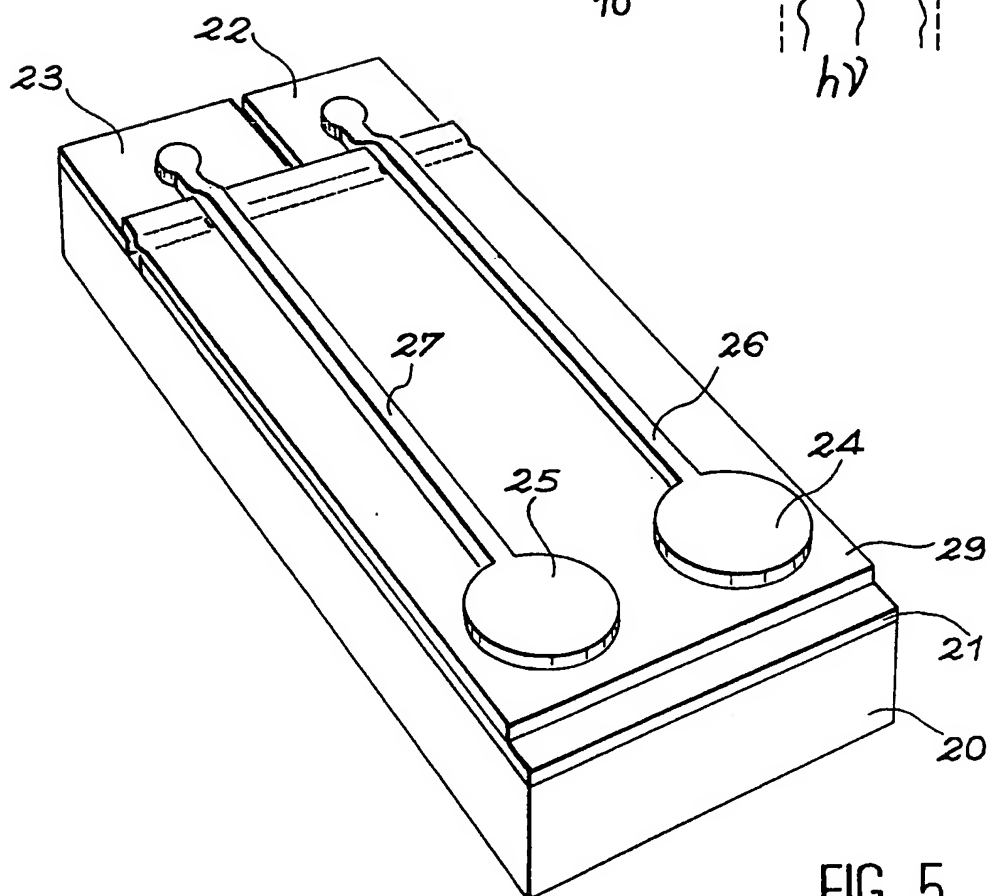
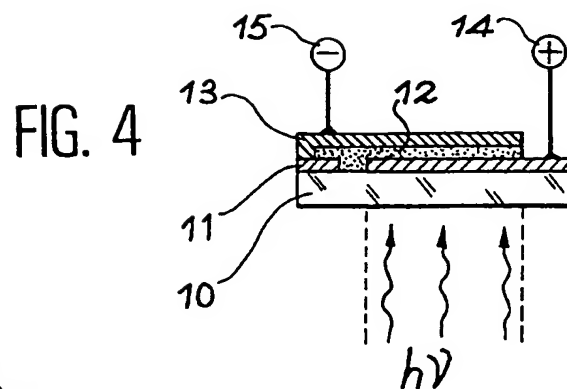


FIG. 1

2/3





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 98/00212

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 H01L51/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	<p>SENTEIN C ET AL: "Study of orientation induced molecular rectification in polymer films"</p> <p>MATERIALS, PHYSICS AND DEVICES FOR MOLECULAR ELECTRONICS AND PHOTONICS. SYMPOSIUM OF THE E-MRS SPRING CONFERENCE, STRASBOURG, FRANCE, 16-19 JUNE 1997, vol. 9, no. 1-4, ISSN 0925-3467, OPTICAL MATERIALS, JAN. 1998, ELSEVIER, NETHERLANDS, pages 316-322, XP002063760 see the whole document</p> <p style="text-align: center;">--- -/--</p>	1-17



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

**\* Special categories of cited documents :**

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 April 1998

Date of mailing of the international search report

29/05/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Königstein, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Jonal Application No

PCT/FR 98/00212

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>REN W ET AL: "OPTIMIZED POLING OF NONLINEAR OPTICAL POLYMERS BASED ON DIPOLE-ORIENTATION AND DIPOLE-RELAXATION STUDIES" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 75, no. 11, 1 June 1994, pages 7211-7219, XP000456798 *see the whole document*</p>	1,11, 14-17
A	<p>US 4 435 610 A (PERLMAN MARTIN M ET AL) 6 March 1984 see column 3, line 20 - column 4, line 12; figure 2</p>	1,11,14
A	<p>SCHILDKRAUT J S: "PHOTOCONDUCTING ELECTRO-OPTIC POLYMER FILMS" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 58, no. 4, 28 January 1991, pages 340-342, XP000206538 *see the whole document*</p>	1,5
A	<p>EP 0 460 242 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 11 December 1991 see column 2, line 20 - column 8, line 47; figure 1</p>	
A	<p>US 4 818 857 A (MICHERON FRANCOIS ET AL) 4 April 1989 *see the whole document*</p>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/00212

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4435610 A	06-03-84	CA 1186785 A	07-05-85
EP 0460242 A	11-12-91	DE 69026607 D	23-05-96
		DE 69026607 T	31-10-96
		WO 9110264 A	11-07-91
		JP 4129272 A	30-04-92
		US 5206525 A	27-04-93
		JP 4225567 A	14-08-92
US 4818857 A	04-04-89	FR 2605167 A	15-04-88
		EP 0263759 A	13-04-88
		JP 63114455 A	19-05-88

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De... de internationale No

PCT/FR 98/00212

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 H01L51/30

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 H01L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	<p>SENTEIN C ET AL: "Study of orientation induced molecular rectification in polymer films"</p> <p>MATERIALS, PHYSICS AND DEVICES FOR MOLECULAR ELECTRONICS AND PHOTONICS. SYMPOSIUM OF THE E-MRS SPRING CONFERENCE, STRASBOURG, FRANCE, 16-19 JUNE 1997, vol. 9, no. 1-4, ISSN 0925-3467, OPTICAL MATERIALS, JAN. 1998, ELSEVIER, NETHERLANDS, pages 316-322, XP002063760</p> <p>voir le document en entier</p> <p>---</p> <p>-/--</p>	1-17

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

29 avril 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29/05/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Königstein, C



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De: Je Internationale No

PCT/FR 98/00212

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	REN W ET AL: "OPTIMIZED POLING OF NONLINEAR OPTICAL POLYMERS BASED ON DIPOLE-ORIENTATION AND DIPOLE-RELAXATION STUDIES" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 75, no. 11, 1 juin 1994, pages 7211-7219, XP000456798 * le document entier *	1,11, 14-17
A	US 4 435 610 A (PERLMAN MARTIN M ET AL) 6 mars 1984 voir colonne 3, ligne 20 - colonne 4, ligne 12; figure 2	1,11,14
A	SCHILDKRAUT J S: "PHOTOCONDUCTING ELECTRO-OPTIC POLYMER FILMS" APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 58, no. 4, 28 janvier 1991, pages 340-342, XP000206538 * le document entier *	1,5
A	EP 0 460 242 A (NIPPON PETROCHEMICALS CO LTD) 11 décembre 1991 voir colonne 2, ligne 20 - colonne 8, ligne 47; figure 1	
A	US 4 818 857 A (MICHERON FRANCOIS ET AL) 4 avril 1989 * le document entier *	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De: Je internationale No

PCT/FR 98/00212

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4435610 A	06-03-84	CA 1186785 A	07-05-85
-----			
EP 0460242 A	11-12-91	DE 69026607 D	23-05-96
		DE 69026607 T	31-10-96
		WO 9110264 A	11-07-91
		JP 4129272 A	30-04-92
		US 5206525 A	27-04-93
		JP 4225567 A	14-08-92
-----			
US 4818857 A	04-04-89	FR 2605167 A	15-04-88
		EP 0263759 A	13-04-88
		JP 63114455 A	19-05-88
-----			